

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-193666

(P2002-193666A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) IntCl.

識別記号

F I

タームコード (参考)

C 0 4 B 35/49

C 0 4 B 35/49

T 4 G 0 3 1

H 0 1 L 41/187

H 0 1 L 41/18

1 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-389937 (P2000-389937)

(71) 出願人 000239736

(22) 出願日 平成12年12月22日 (2000. 12. 22)

エヌイーシートーキンセラミクス株式会社

兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地

(72) 発明者 川上 祥広

兵庫県宍粟郡山崎町須賀沢231番地 トー

キンセラミクス株式会社内

(74) 代理人 100071272

弁理士 後藤 洋介 (外 2 名)

Fターム (参考) 4G031 AA11 AA12 AA14 AA23 AA32

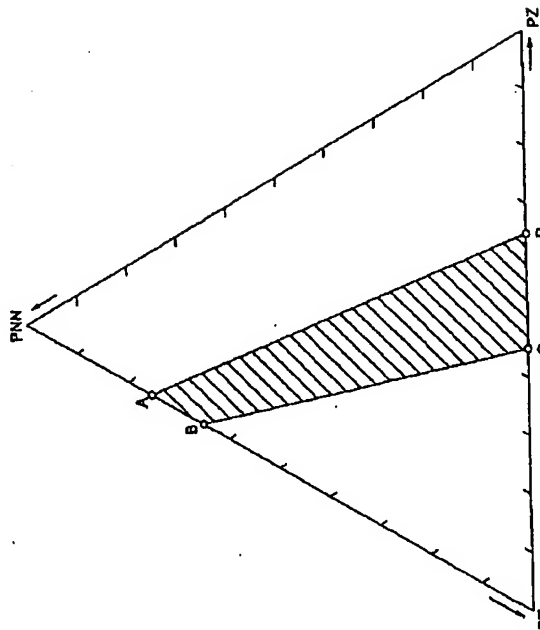
BA09 CA01 CA02

(54) 【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57) 【要約】

【課題】 高電界下での圧電歪量の大きな圧電磁器組成物を提供する。

【解決手段】 圧電磁器組成物は、強誘電体ペロブスカイト型化合物において、組成式を  $ABO_3$ 、(A, Bサイトの構成元素は複数でも可) と表したときにAサイトとBサイトの比、 $A/B$ をXとしたとき  $0.98 \leq X < 1.0$  となるように組成を調整することにより抗電界 (Ec: 強誘電体セラミックスにおいて分極反転させることのできる電界) より大きな電界を加えたときに発生する圧電歪量を化学量論組成  $A/B = 1$  のときよりも大きくする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式  $a\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + b\text{PbZrO}_3 + c\text{PbTiO}_3$  ( $a+b+c=*$ )

A ( $a=75\text{mol}\%$ ,  $b=0\text{mol}\%$ ,  $c=25\text{mol}\%$ )

B ( $a=65\text{mol}\%$ ,  $b=0\text{mol}\%$ ,  $c=35\text{mol}\%$ )

C ( $a=0\text{mol}\%$ ,  $b=45\text{mol}\%$ ,  $c=55\text{mol}\%$ )

D ( $a=0\text{mol}\%$ ,  $b=65\text{mol}\%$ ,  $c=35\text{mol}\%$ )

の各組成点を結ぶ線上およびこの4点に囲まれた領域とする範囲を母成分としたペロブスカイト化合物において、圧電歪定数  $d$  ( $\text{pm}/\text{V}$ ) を向上させるため、Aサイト成分である  $\text{Pb}$  の量を  $0\sim 0.2\text{mol}\%$  減らすことにより化学量論組成比 ( $A/B$ ) を  $x$  としたとき  $0.98 \leq x < 1.0$  となるように組成を調整した圧電磁器組成物であって、分極軸と同一方向に、抗電界  $E_c$  以上高電界を印加したときの圧電歪量が化学量論組成のときよりも大きくなるように構成したことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項2】 強誘電体ペロブスカイト型化合物において、組成式を  $\text{ABO}_3$  ( $A$ 、 $B$  サイトの構成元素は複数でも可) と表したときに、 $A$  サイトと  $B$  サイトの比、 $A/B$  を  $x$  としたとき  $0.98 \leq x < 1.0$  となるように組成を調整することによって、抗電界  $E_c$  よりも大きな電界を加えたときに発生する圧電歪量を化学量論組成  $A/B=1$  のときよりも大きくなるように構成したことを特徴とする圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

$$S = dE + sT \quad \dots (1)$$

$S$ : 歪、 $E$ : 電界、 $T$ : 応力、 $d$ : 圧電歪定数、 $s$ : 弾性コンプライアンス

【0006】

【数2】

$$S = dE \quad \dots (2)$$

【0007】したがって、圧電材料を変位素子として使用する場合、圧電歪定数  $d$  の大きな材料が必要になる。

【0008】一般に、圧電歪定数は  $\text{EMAS}-6100$  等で示された、共振-反共振法で求められた値であり、基本的には低電界 (約数百  $\text{V}/\text{m}$  程度) 印加時の圧電変位の割合を示している。

【0009】従来、圧電磁器材料としては、 $\text{PbTiO}_3$  や  $\text{PbZrO}_3$  を主成分として含む圧電セラミックス (以下、 $\text{PZT}$  系圧電セラミックスと略す) や、複合ペロブスカイト類を第三、第四成分として固溶させた多成分系  $\text{PZT}$  系圧電セラミックスが、圧電歪定数  $d$  が大きいために、圧電振動子を初めとしてアクチュエータ用の材料として広く利用されている。

【0010】これらの系の材料は、一般にモルフォトピック相境界 ( $\text{MPB}$ ) 近傍組成において、圧電歪定数 ( $d$  定数) 等の圧電歪に寄与する特性が向上するため、アクチュエータ用材料としては、この  $\text{MPB}$  近傍組成の

\*  $100\text{mol}\%$ ) で表され、その組成範囲が、図1の三成分系座標で示す

※【発明の属する技術分野】本発明は、強誘電体ペロブスカイト型化合物等からなる圧電材料に関し、詳しくは、強誘電体ペロブスカイト化合物等のセラミックスにおいて、抗電界より大きな高電界を印加することにより分極が配向し、圧電材料として使用できるような圧電磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来この種の圧電材料は各種デバイスを生み出し、20世紀の産業発展に貢献してきた。

【0003】さらに、近年、情報機器の性能向上とそれらに使用される情報機器の小型化に伴い、変位素子として使用される圧電アクチュエータには小型で高変位の得られる材料が望まれている。

【0004】ここで、変位素子として圧電材料を使用する場合、その圧電歪特性は下記数1式の圧電方程式で表され、外部応力がないときは、下記数2のようになり、歪  $s$  は圧電歪定数  $d$  を介して電界  $E$  に比例する。

【0005】

【数1】

圧電磁器材料が広く実用化されてきた。

【0011】さらに、ペロブスカイト型化合物 ( $\text{ABO}_3$ ) では  $d$  定数を大きくするために、ドナー元素として  $A$  サイトを3価、 $B$  サイトを5価のイオンで置換し、ドメインウォールを移動しやすくし抗電界を下げることで  $d$  定数を大きくする手法をとるのが一般的である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年情報機器の小型に伴い変位素子として使用される圧電アクチュエータにも小型化、高変位化が望まれ、かつ低電圧駆動させるために積層化されたため、セラミック層1層に加わる電界は相対的に増加し、抗電界以上になるケースも出てきており、さらに  $d$  定数の大きな材料が求められている。

【0013】例えば、積層型圧電アクチュエータなど電極間のセラミック層の厚さが  $100\mu\text{m}$  以下のような素子では、実際の駆動電界は数百  $\text{kV}/\text{m}$  ～数千  $\text{kV}/\text{m}$  にもなり、このような場合、圧電歪量は  $\text{EMAS}-6100$  に基づいて求めた圧電定数で計算されるものよりも大きく観測される。これは強誘電体セラミックスに拭電

界以上の電界を加えたとき非180°ドメインの回転（非180°ドメインウォールの移動）による歪が重層されるためと考えられている。

【0014】このように積層型圧電アクチュエータの薄層化によって、高電界を印加した場合の圧電歪定数の大きい材料が必要とされているが、このような検討は殆どされていないのが現状である。

【0015】そこで、本発明の技術的課題は、強誘電体ペロブスカイト型化合物におけるEc以上の電界印加時の圧電歪定数が大きく、圧電アクチュエータ用材料として有用である圧電磁器組成物を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者は、組成式 $aPb(Ni_{1-x}Nb_x)O_3 + bPbZrO_3 + cPbTiO_3$  ( $a+b+c=100mol\%$ ) で表される圧電磁器材料の圧電変位特性を種々調査した結果、その組成範囲が、図1に示す(a, b, c)がA(75, 0, 25)、B(65, 0, 35)、C(0, 45, 55)、D(0, 65, 35)の組成点を結ぶ線上およびこの4点に囲まれた領域とする範囲を母成分としたペロブスカイト化合物においてAサイト成分であるPbの量を0~0.2mol%減らすことにより化学量論組成比(A/B)をxとしたとき $0.98 \leq x < 1.0$ となるように組成を調整した圧電磁器組成物であって、分極軸と同一方向に、抗電界Ec（強誘電体セラミックスにおいて分極反転する電界）以上の高電界を印加したときの圧電歪量が、化学量論組成のときよりも大きくなることを見出し、本発明を為すに至ったものである。

【0017】即ち、本発明によれば、組成式 $aPb(Ni_{1-x}Nb_x)O_3 + bPbZrO_3 + cPbTiO_3$  ( $a+b+c=100mol\%$ ) で表され、その組成範囲が、図1の三成分系座標で示すA( $a=75mol\%$ ,  $b=0mol\%$ ,  $c=25mol\%$ )、B( $a=65mol\%$ ,  $b=0mol\%$ ,  $c=35mol\%$ )、C( $a=0mol\%$ ,  $b=45mol\%$ ,  $c=55mol\%$ )、D( $a=0mol\%$ ,  $b=65mol\%$ ,  $c=35mol\%$ )の各組成点を結ぶ線上およびこの4点に囲まれた領域とする範囲を母成分としたペロブスカイト化合物において、圧電歪定数d(pm/V)を向上させるため、Aサイト成分であるPbの量を0~0.2mol%減らすことにより化学量論組成比(A/B)をxとしたとき $0.98 \leq x < 1.0$ となるように組成を調整した圧電磁器組成物であって、分極軸と同一方向に、抗電界Ec以上高電界を印加したときの圧電歪量が化学量論組成のときよりも大きくなるように構成したことを特徴とする圧電磁器組成物が得られる。

【0018】また、本発明によれば、強誘電体ペロブスカイト型化合物において、組成式を $ABO_3$  (A, Bサイトの構成元素は複数でも可)と表したときに、AサイトとBサイトの比、A/Bをxとしたとき $0.98 \leq x$

$< 1.0$ となるように組成を調整することによって、抗電界Ecよりも大きな電界を加えたときに発生する圧電歪量を化学量論組成A/B=1のときよりも大きくなるように構成したことを特徴とする圧電磁器組成物が得られる。

【0019】本発明においては、図1に示す母成分からAサイト元素を減らすことによって、格子欠陥が導入され、非180°ドメインの存在割合が増加したために圧電変位量が化学量論組成よりも大きくなると考えられ、後に述べる本発明の具体例の組成にかかわらず強誘電体ペロブスカイト型化合物には一般的に成立する事項である。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。

【0021】図1は本発明による圧電磁器組成物の母成分の範囲を示す図である。

【0022】図1に示すように、圧電磁器組成物の母成分は、組成式 $aPb(Ni_{1-x}Nb_x)O_3 + bPbZrO_3 + cPbTiO_3$  ( $a+b+c=100mol\%$ ) で表されるペロブスカイト化合物であって、その組成範囲が、A( $a=75mol\%$ ,  $b=0mol\%$ ,  $c=25mol\%$ ) ; B( $a=65mol\%$ ,  $b=0mol\%$ ,  $c=35mol\%$ ) ; C( $a=0mol\%$ ,  $b=45mol\%$ ,  $c=55mol\%$ ) ; D( $a=0mol\%$ ,  $b=65mol\%$ ,  $c=35mol\%$ )の組成点を結ぶ線上およびこの4点に囲まれた領域である。

【0023】本発明の圧電磁器組成物は、Aサイト成分であるPbの量を0~0.2mol%減らすことにより化学量論組成比(A/B)をxとしたとき $0.98 \leq x < 1.0$ となるように組成を調整した圧電磁器組成物である。この組成物の分極軸と同一方向に、抗電界Ec（強誘電体セラミックスにおいて分極反転する電界）以上の高電界を印加したときの圧電歪量が、化学量論組成のときよりも大きくなるように構成したものである。

【0024】次に、本発明の圧電磁器組成物の具体的に説明する。

【0025】酸化鉛(PbO)、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、酸化ジルコニウム(ZrO<sub>2</sub>)、酸化ニッケル(NiO)、酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を原料として用い、目標組成となるように秤量し、これらの原料粉をジルコニアボールとともにアクリルボット中に入れ、20時間湿式混合した。次に、これらの混合粉を脱水乾燥後、アルミナろう鉢中で予焼を行ってから、各予焼粉をアクリルボット中ジルコニアボールにて15時間湿式粉砕した。引き続き、脱水乾燥して得られた予焼粉砕粉にバインダを混合して加圧し、φ20×T3mmに成形した。この成形体を1100℃~1300℃で2時間焼成し、各焼結体を1mmの厚さに加工した後、両面に銀ペーストを塗布して450℃で焼き付けて電極を形成する

ことにより、それぞれ組成の異なる評価用の試料としたこのようにして得られた各試料を4 kV/mm、で分極処理をし、HP 4194Aを用いてEMAS-6100に基づき圧電d定数を求めた。

【0026】また、抗電界以上の電界を印加した場合の圧電d定数は、中心点で支持した前記試料に、等速、2秒間で0V→V（Ec以上）→0Vの電圧を印加し、試料厚さ方向の変位をフリンジカウンタ式レーザ変位計を使用して測定して算出した。

【0027】このようにして抗電界以上の電界を印加した際に観測される歪から算出される圧電d定数をdHVと表すことにする。

【0028】図2はこのようにして測定した電界-変位特性の結果を示している。また、抗電界は電界を0V→+V（Ec以上）→-V（Ec以上）→0Vで印加した際の電界-歪曲線から求めた。

【0029】このようにしてA/B=0.95~1.0となるように作製された試料について、EMAS-6100に基づき算出された圧電d定数、抗電界以下の電界で測定した歪から求められるd定数（dLVとする）、\*20

\* 試料に抗電界以上の電界を加えた際に観測される歪から求められたdHVの値をA/B=1の組成を基準にして比較した結果を図3に示す。

【0030】図3から、A/Bをxとしたとき $0.98 \leq x < 1.0$ となるように組成を調整することにより、d、dLVはA/B=1のときよりも小さくなるが、dHVでは逆に大きくなることが判明した。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、強誘電体ペロブスカイト型化合物におけるEc以上の電界印加時の圧電歪定数dが大きく、圧電アクチュエータ用材料として有用である圧電磁器組成物を提供することができる。

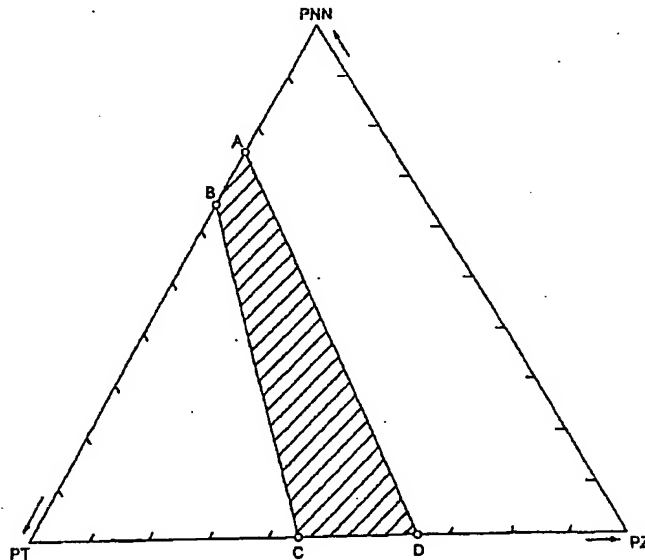
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の圧電磁器組成物の母成分の組成範囲を示す図である。

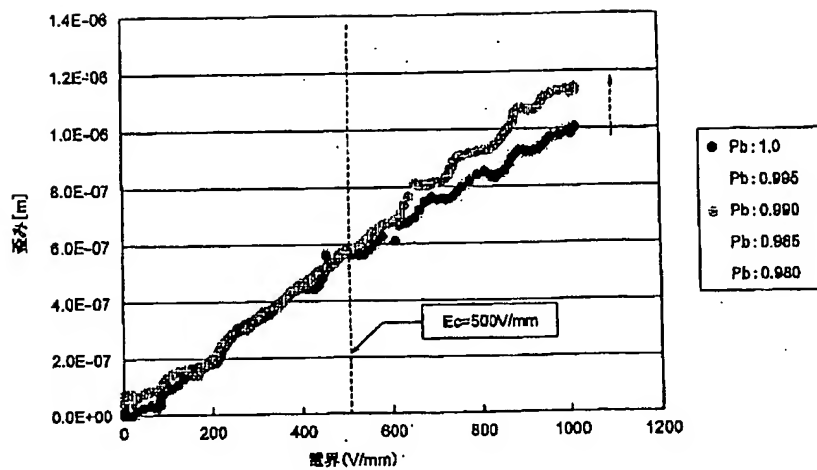
【図2】本発明の実施の形態におけるdHVの測定結果であり、印加電圧と変位の関係を示す図である。

【図3】本発明の実施の形態において説明した試料のdHVをA/B=1の組成を基準に比較した図である。

【図1】



【図2】



【図3】

